



PCT
WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro
INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation 5 : C11D 11/04, 17/06		A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 94/07990 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 14. April 1994 (14.04.94)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP93/02567 (22) Internationales Anmeldedatum: 22. September 1993 (22.09.93) (30) Prioritätsdaten: P 42 32 874.8 30. September 1992 (30.09.92) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN [DE/DE]; D-40191 Düsseldorf (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US) : BAUER, Volker [DE/DE]; Ziegeleiweg 34, D-40591 Düsseldorf (DE). KISCHKE, Ditmar [DE/DE]; Schwanenstrasse 20, D-40789 Monheim (DE). SYLDATH, Andreas [DE/DE]; Am Nettesfeld 25, D-40589 Düsseldorf (DE). PETERS, Joachim [DE/DE]; Feldstrasse 18, D-39307 Genthin (DE). KRAEPLIN, Peter [DE/DE]; Baumschulenweg, D-39307 Genthin (DE). JACOBS, Jochen [DE/DE]; Teschensudberg 50, D-42349 Wuppertal (DE).		(81) Bestimmungsstaaten: JP, KR, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i>	
(54) Title: PROCESS FOR PRODUCING GRANULATED SURFACTANTS (54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON TENSIDGRANULATEN (57) Abstract <p>Detergent anionic surfactant granules of high anionic surfactant content can be produced by neutralization of anionic surfactants in their acid form using a powdered neutralizer, with simultaneous granulation and, as needed, simultaneous drying. Preferably this involves the neutralization of fatty alcohol sulfonic acids, alkyl benzene-sulfonic acids and/or α-alkylsulfonic acid methyl ester acids with an excess of sodium carbonate, and the simultaneous granulation with other liquid components, in particular with anionic surfactant pastes, aqueous hydrogen peroxide solution and/or a zeolite suspension. This production can be effected in any apparatus in which neutralization can be carried out simultaneously with granulation and drying. Preferably this preparation takes place in a continuous fluidized bed system.</p> (57) Zusammenfassung <p>Wasch- und reinigungsaktive Aniontensidgranulate mit hohem Aniontensidgehalt lassen sich durch Neutralisation von Aniontensiden in ihrer Säureform mit einem pulverförmigen Neutralisationsmittel bei gleichzeitiger Granulierung und gegebenenfalls gleichzeitiger Trocknung herstellen. Bevorzugt ist dabei die Neutralisation von Fettalkoholsulfonsäuren, Alkylbenzolsulfonsäuren und/oder α-Sulfofettsäuremethylester-Säuren mit einem Überschuß an Natriumcarbonat und die gleichzeitige Granulierung mit weiteren Flüssigkomponenten, insbesondere mit Aniontensidpasten, wäßriger Wasserstoffperoxidlösung und/oder einer Zeolith-Suspension. Die Herstellung kann in allen Vorrichtungen erfolgen, in denen in eine Neutralisierung unter gleichzeitiger Granulierung sowie unter gleichzeitiger Trocknung durchgeführt werden kann. Bevorzugt ist die Herstellung in einer kontinuierlichen Wirbelschichtanlage.</p>			

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Code, die zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AT	Österreich	FI	Finnland	MR	Mauritanien
AU	Australien	FR	Frankreich	MW	Malawi
BB	Barbados	GA	Gabon	NE	Niger
BE	Belgien	GB	Vereinigtes Königreich	NL	Niederlande
BF	Burkina Faso	GN	Guinea	NO	Norwegen
BG	Bulgarien	GR	Griechenland	NZ	Neuseeland
BJ	Benin	HU	Ungarn	PL	Polen
BR	Brasilien	IE	Irland	PT	Portugal
BY	Belarus	IT	Italien	RO	Rumänien
CA	Kanada	JP	Japan	RU	Russische Föderation
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SD	Sudan
CG	Kongo	KR	Republik Korea	SE	Schweden
CH	Schweiz	KZ	Kasachstan	SI	Slowenien
CI	Côte d'Ivoire	LI	Liechtenstein	SK	Slowakische Republik
CM	Kamerun	LK	Sri Lanka	SN	Senegal
CN	China	LU	Luxemburg	TD	Tschad
CS	Tschechoslowakei	LV	Lettland	TC	Togo
CZ	Tschechische Republik	MC	Monaco	UA	Ukraine
DE	Deutschland	MG	Madagaskar	US	Vereinigte Staaten von Amerika
DK	Dänemark	ML	Mali	UZ	Usbekistan
ES	Spanien	MN	Mongolei	VN	Vietnam

"Verfahren zur Herstellung von Tensidgranulaten"

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Überführung von Aniontensiden in ihrer Säureform in wasch- und reinigungsaktive Tensidverbindungen und lagerstabile und staubfreie Granulate mit vorzugsweise erhöhtem Schüttgewicht.

Die wirtschaftliche Synthese von hellfarbigen Tensidpulvern, insbesondere von Aniontensiden auf der Basis von Fettalkylsulfaten (FAS) und Alkylbenzolsulfonaten (ABS), ist heute gesicherter Stand des technischen Wissens. Die entsprechenden Tensidsalze fallen dabei in wäßrigen Zubereitungsformen an, wobei Wassergehalte im Bereich von etwa 20 bis 80 Gew.-% und insbesondere von etwa 35 bis 60 Gew.-% einstellbar sind. Produkte dieser Art haben bei Raumtemperatur eine pastenförmige bis schneidfähige Beschaffenheit, wobei die Fließ- und Pumpfähigkeit solcher Pasten bei Raumtemperatur schon im Bereich von etwa 50 Gew.-% Aktivsubstanz eingeschränkt ist oder verlorenght, so daß bei der Weiterverarbeitung solcher Pasten, insbesondere bei ihrer Einarbeitung in Feststoffmischungen, beispielsweise in feste Wasch- und Reinigungsmittel, beträchtliche Probleme entstehen. Es ist dementsprechend ein altes Bedürfnis, Waschmitteltenside in trockener, insbesondere rieselfähiger Form zur Verfügung zu stellen. Tatsächlich gelingt es auch, durch die konventionelle Trocknungstechnik, insbesondere im Sprühturm, rieselfähige Tensidpulver, beispielsweise rieselfähige FAS-Pulver, zu gewinnen. Hier zeigen sich jedoch gravierende Einschränkungen, die insbesondere die Wirtschaftlichkeit des großtechnischen Einsatzes der so gewonnenen Pulver, insbesondere solcher FAS-Pulver in Frage stellen. Über den Turm getrocknetes FAS-Pulver beispielsweise zeigt ein sehr geringes Schüttgewicht, so daß bei der Verpackung und dem Vertrieb dieser Pulver unrentable Verhältnisse auftreten oder diese Pulver durch Granulation zu schwereren Granulaten kompaktiert werden müssen. Aber auch schon bei der Herstellung der Turmpulver können sicherheitstechnische Bedenken eine derart stark einschränkende Fahrweise der Turmtrocknung erforderlich machen, daß hier praktische Schwierigkeiten auftreten. So lassen sicherheitstechnische Untersuchungen an Turmpulver auf Basis FAS mit 20 Gew.-% oder höheren Gehalten an Aktivsubstanz erkennen, daß die Zerstäubungstechnik derartiger Formulierungen nur sehr eingeschränkt möglich ist und bei-

...

- 2 -

spielsweise Turmeintrittstemperaturen unterhalb 200 °C erfordert. Ein weiterer Nachteil der Sprühtrocknungstechnik besteht darin, daß im Turm Anbackungen auftreten können, die zu braunen Verfärbungen des Pulvers führen.

Vergleichbare oder andere Schwierigkeiten treten bei der Umwandlung wäßriger, insbesondere pastenförmiger Zubereitungsformen zahlreicher anderer wasch- und reinigungsaktiver Tensidverbindungen zu lagerbeständigen Feststoffen auf. Als weitere Beispiele für anionaktive fettchemische Tensidverbindungen sind die bekannten Sulfofettsäuremethylester (Fettsäuremethylestersulfonate, MES) zu nennen, die durch α -Sulfonierung der Methylester von Fettsäuren pflanzlichen oder tierischen Ursprungs mit überwiegend 10 bis 20 Kohlenstoffatomen im Fettsäuremolekül und nachfolgende Neutralisation zu wasserlöslichen Mono-Salzen, insbesondere den entsprechenden Alkalisalzen, hergestellt werden. Durch die Esterspaltung entstehen aus ihnen die entsprechenden Sulfofettsäuren bzw. ihre Disalze, denen ebenso wie Mischungen aus Disalzen und Sulfofettsäuremethylester-Monosalzen wichtige wasch- und reinigungstechnische Eigenschaften zukommen. Aber auch in anderen Tensidklassen treten vergleichbare Probleme beim Versuch der Trockendarstellung der entsprechenden tensidischen Rohstoffe auf. Verwiesen sei hier auf wasch- und reinigungsaktive Alkylglykosidverbindungen. Zur Gewinnung hellfarbiger Reaktionsprodukte ist bei ihrer Synthese in der Regel eine abschließende Bleiche, beispielsweise mit wäßrigem Wasserstoffperoxid erforderlich, so daß auch hier die heutige Technologie zur wäßrigen Pastenform führt. Solche wäßrigen Alkylglykosid-Pasten (APG-Pasten) sind beispielsweise durch Hydrolyse oder mikrobielle Verunreinigungen stärker gefährdet als entsprechende Trockenprodukte. Auch hier bereitet eine einfache Trocknung nach bisher üblichen Technologien beträchtliche Schwierigkeiten. Schließlich kann aber auch schon die Trocknung einer wäßrigen Paste der Alkalisalze waschaktiver Seifen und/oder von ABS-Pasten beträchtliche Probleme mit sich bringen.

Eine Alternative zur Sprühtrocknung tensidischer Pasten stellt die Granulierung dar. So beschreibt die europäische Patentanmeldung EP 403 148 ein Verfahren zur Herstellung von FAS-Granulaten, die in kaltem Wasser dispergierbar sind. Dabei wird eine hochkonzentrierte wäßrige FAS-Paste, die

...

- 3 -

weniger als 14 Gew.-% Wasser und weniger als 20 Gew.-% weitere Zusätze enthält, bei Temperaturen zwischen 10 und 45 °C solange mechanisch bearbeitet, bis Granulate entstehen. Auf diese Weise werden zwar FAS-Granulate erhalten, die bereits bei Waschttemperaturen zwischen 4 und 30 °C dispergiert werden; die einzuhaltende Verfahrenstemperatur und der relativ geringe maximale Wassergehalt der Tensidpaste stellen jedoch kritische Verfahrensparameter dar. Außerdem ist nicht offenbart, welche Schüttgewichte die nach diesem Verfahren hergestellten Granulate aufweisen.

Aus der europäischen Patentanmeldung EP 402 112 ist ein Verfahren zur Herstellung von FAS- und/oder ABS-Granulaten bekannt, wobei die Neutralisierung der Aniontenside in Säureform zu einer Paste mit maximal 12 Gew.-% Wasser unter Zugabe von Hilfsstoffen wie Polyethylenglykolen, ethoxylierten Alkoholen oder Alkylphenolen, welche einen Schmelzpunkt oberhalb 48 °C aufweisen, und die Granulierung in einem schnellaufenden Mischer erfolgen. Wiederum stellt die einzuhaltende Wassermenge einen kritischen Verfahrensparameter dar. Außerdem ist nicht offenbart, welche Schüttgewichte die nach diesem Verfahren erhaltenen Tensidgranulate aufweisen.

Aus der europäischen Patentanmeldung EP 402 111 ist ein Verfahren zur Herstellung wasch- und reinigungsaktiver Tensidgranulate mit einem Schüttgewicht zwischen 500 und 1200 g/l bekannt, wobei eine Tensid-Zubereitungsform, die als Flüssigkomponente Wasser enthält und zusätzlich organische Polymere und Buildersubstanzen enthalten kann, mit einem feinteiligen Feststoff versetzt und in einem Hochgeschwindigkeitsmischer granuliert wird. Auch hier stellt der Wassergehalt der Tensidpaste einen kritischen Verfahrensparameter dar. Wenn der Wassergehalt der Tensidpaste zu hoch ist, wird der Feststoff dispergiert, so daß er nicht mehr als Desagglomerierungsmittel wirken kann. Überschreitet der Feststoffgehalt andererseits einen bestimmten Wert, so besitzt die Masse nicht die für die Granulation notwendige Konsistenz.

Die europäische Patentanmeldung 353 976 offenbart ein wasserfreies Herstellungsverfahren für Tensidgranulate, wobei Aniontenside in ihrer Säureform auf granularen oder pulverförmigen Trägern wie Phosphat, Carbonat,

...

- 4 -

Bicarbonat oder Silikat adsorbiert und anschließend in einer Wirbelschicht agglomeriert werden.

Die Aufgabe der Erfindung bestand darin, ein Verfahren zur Herstellung konzentrierter Tensidgranulate bereitzustellen, bei dem der Gehalt an einer nicht-tensidischen Flüssigkomponente, insbesondere an Wasser, keinen kritischen Verfahrensparameter darstellt.

Gegenstand der Erfindung ist dementsprechend ein Verfahren zur Herstellung wasch- und reinigungsaktiver Aniontensidgranulate durch Neutralisation von Aniontensiden in ihrer Säureform, dadurch gekennzeichnet, daß die Aniontenside in ihrer Säureform mit einem pulverförmigen Neutralisationsmittel neutralisiert, dabei gleichzeitig granuliert und die entstehenden Granulate gewünschtenfalls gleichzeitig getrocknet werden.

Als Aniontenside in ihrer Säureform eignet sich entweder ein anionisches Tensid in seiner Säureform oder ein Tensidgemisch aus der Gruppe der anionischen Tenside in ihrer Säureform, vorzugsweise in Kombination mit anionischen, nichtionischen, amphoteren und/oder kationischen Tensiden. Bevorzugte Aniontenside in ihrer Säureform sind C₈-C₂₂-Alkylsulfonsäuren, C₉-C₁₃-Alkylbenzolsulfonsäuren, meist Dodecylbenzolsulfonsäure genannt, und α -Sulfofettsäuremethylester in ihrer Säureform. Besonders bevorzugte Alkylsulfonsäuren sind die Schwefelsäuremonoester aus primären Alkoholen natürlichen und synthetischen Ursprungs, insbesondere aus Fettalkoholen, z.B. aus Kokosfettalkoholen, Talgfettalkoholen, Oleylalkohol, Lauryl-, Myristyl-, Palmityl- oder Stearylalkohol, oder den C₁₀-C₂₀-Oxoalkoholen, und diejenigen sekundärer Alkohole dieser Kettenlänge. Auch die Schwefelsäuremonoester der mit 1 bis 6 Mol Ethylenoxid ethoxylierten Alkohole, wie 2-Methyl-verzweigte C₉-C₁₁-Alkohole mit im Durchschnitt 3,5 Mol Ethylenoxid sind geeignet. Insbesondere werden nach dem erfindungsgemäßen Verfahren Ester von α -Sulfofettsäuren (Estersulfonsäuren), die durch α -Sulfonierung der Methylester von Fettsäuren pflanzlichen und/oder tierischen Ursprungs mit 10 bis 20 C-Atomen im Fettsäuremolekül, zum Beispiel die α -sulfonierten Methylester der hydrierten Kokos-, Palmkern- oder Talgfettsäuren, sowie die durch die Esterspaltung erhältlichen α -Sulfofettsäuren (Disäuren) eingesetzt. Auch der Einsatz von Mischungen der Mono-Säuren und

...

- 5 -

Di-Säuren mit weiteren Aniontensiden in ihrer Säureform, beispielsweise mit Alkylbenzolsulfonsäuren und/oder Fettalkylsulfonsäuren, ist bevorzugt.

Geeignet sind auch Alkansulfonsäuren, die aus C₁₂-C₁₈-Alkanen durch Sulfochlorierung oder Sulfoxidation erhältlich sind.

Der Gehalt der fertigen Granulate an neutralisierten Aniontensiden beträgt im allgemeinen 0,5 bis 60 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 bis 30 Gew.-% und insbesondere 1 bis 10 Gew.-%.

Als pulverförmiges Neutralisationsmittel werden vorzugsweise pulverisiertes Alkalihydroxid oder Alkalicarbonat eingesetzt, wobei der Einsatz der Natriumsalze und Kaliumsalze, insbesondere Natriumcarbonat und Kaliumcarbonat, bevorzugt ist. Vorteilhafterweise wird das Neutralisationsmittel mindestens in stöchiometrischen Mengen, beispielsweise in Molverhältnissen Neutralisationsmittel zu Aniontensid in Säureform von 0,5:1 bis 120:1, vorzugsweise von mindestens 10:1 und insbesondere jedoch von 20:1 bis 110:1 eingesetzt. Falls noch weitere Feststoffe eingesetzt werden, können auch Molverhältnisse der Neutralisationsmittel zu Aniontensid in Säureform von 0,5:1 bis 10:1 und insbesondere von 1:1 bis 5:1 bevorzugt sein. Es ist sogar möglich, das Neutralisierungsmittel in unterstöchiometrischer Menge einzusetzen. Dies kann sogar verfahrenstechnisch von Vorteil sein. Die nicht-neutralisierten Anteile der flüssigen Aniontenside in ihrer Säureform bleiben dann in der Wirbelschicht flüssig, agglomerieren selber nicht, können jedoch als Bindemittel bei der Granulierung einen wertvollen Hilfsstoff darstellen und werden bei dem Austritt aus der Wirbelschicht fest.

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung werden die Aniontenside in ihrer Säureform in Kombination mit anionischen, nichtionischen, amphoteren und/oder kationischen Tensiden eingesetzt. Insbesondere sind dabei als Aniontenside die bereits beschriebenen Alkylbenzolsulfonate, Fettalkylsulfate und α -Sulfofettsäuremethylester bevorzugt. So ist es insbesondere bevorzugt, Mischungen aus Talgfettsulfonsäuren und/oder Alkylbenzolsulfonsäuren in Kombination mit Talgfettalkylsulfat und/oder Alkylbenzolsulfonat bzw. α -Sulfofettsäureester in ihrer Säureform in Kombination mit

...

- 6 -

α -Sulfofettsäureester-Monosalzen und/oder Alkylbenzolsulfonaten in das Verfahren einzubringen. Weitere geeignete Aniontenside sind beispielsweise Alkansulfonate und die Salze der Sulfobernsteinsäure oder Seifen aus natürlichen oder synthetischen, vorzugsweise gesättigten oder ethylenisch ungesättigten Fettsäuren zu nennen. Geeignet sind hierbei insbesondere aus natürlichen Fettsäuren, z.B. Kokos-, Palmkern- oder Talgfettsäuren abgeleitete Seifengemische. Bevorzugt sind dabei solche, die zu 50 bis 100 % aus gesättigten C₁₂-C₁₈-Fettsäureseifen und zu 0 bis 50 % aus Ölsäureseifen zusammengesetzt sind.

Die anionischen Tenside können in Form ihrer Natrium-, Kalium-, Calcium- und Ammoniumsalze sowie als wasserlösliche Salze organischer Basen, wie Mono-, Di-, oder Triethanolamin, eingesetzt werden.

Bevorzugte nichtionische Tenside leiten sich von flüssigen ethoxylierten, insbesondere primären Alkoholen mit vorzugsweise 9 bis 18 C-Atomen und durchschnittlich 1 bis 12 Mol Ethylenoxid pro Mol Alkohol ab, in denen der Alkoholrest linear oder in 2-Stellung methylverzweigt sein kann, bzw. lineare und methylverzweigte Reste im Gemisch enthalten kann, so wie sie üblicherweise in Oxoalkoholresten vorliegen. Insbesondere sind jedoch lineare Reste aus Alkoholen nativen Ursprungs mit 12 bis 18 C-Atomen bevorzugt, wie z.B. aus Kokos-, Talgfett- oder Oleylalkohol. Die angegebenen Ethoxylierungsgrade stellen statistische Mittelwerte dar, die für ein spezielles Produkt eine ganze oder eine gebrochene Zahl sein können. Bevorzugte Alkoholethoxylate weisen eine eingeeengte Homologenverteilung (narrow range ethoxylates, nre) auf. Insbesondere sind Alkoholethoxylate bevorzugt, die durchschnittlich 2 bis 8 Ethylenoxidgruppen aufweisen. Zu den bevorzugten ethoxylierten Alkoholen gehören beispielsweise C₉-C₁₁-Oxoalkohol mit 7 EO, C₁₃-C₁₅-Oxoalkohol mit 3 EO, 5 EO oder 7 EO und insbesondere C₁₂-C₁₄-Alkohol mit 3 EO oder 4 EO, C₁₂-C₁₈-Alkohole mit 3 EO, 5 EO oder 7 EO und Mischungen aus diesen, wie Mischungen aus C₁₂-C₁₄-Alkohol mit 3 EO und C₁₂-C₁₈-Alkohol mit 5 EO. Weiterhin können als nichtionische Tenside Alkylglykoside der allgemeinen Formel R-O-(G)_x, in der R einen primären geradkettigen oder in 2-Stellung methylverzweigten aliphatischen Rest mit 8 bis 22, vorzugsweise 12 bis 18 C-Atomen bedeutet, G ein Symbol ist, das für eine Glykos -Einheit mit 5 oder 6 C-Atomen steht, und der Oligomeri-

...

- 7 -

sierungsgrad x zwischen 1 und 10, vorzugsweise zwischen 1 und 2 liegt und insbesondere deutlich kleiner als 1,4 ist.

Dabei können die Aniontenside in ihrer Säureform, die in flüssiger Form vorliegen, entweder separat oder in einer Mischung mit diesen weiteren Tensiden in das Verfahren eingebracht werden. In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wird jedoch zusätzlich zu der flüssigen Phase der Aniontenside in ihrer Säureform mindestens eine weitere Flüssigkomponente, die unter Normaldruck bei Temperaturen zwischen 20 und 70 °C in flüssiger bis pastöser Form vorliegt, gleichzeitig eingetragen. Dabei ist es bevorzugt, daß eine dieser zusätzlichen Flüssigkomponenten anionische und/oder nichtionische Tenside, insbesondere jedoch anionische Tenside, die als wasserhaltige Paste vorliegen, enthält. Dabei sind Aniontensid-Pasten in Form von etwa 30 bis 60 Gew.-%igen wäßrigen Zubereitungen, in denen die Aniontenside bei ihrer nicht erfindungsgemäßen Herstellung durch Neutralisation der entsprechen Säuren anfallen, besonders bevorzugt.

Der Gehalt der fertigen Granulate an zusätzlich eingesetzten Tensiden, insbesondere an Aniontensiden, die in wäßriger, pastöser Form oder als Pulver in das Verfahren eingebracht werden, beträgt vorzugsweise 10 bis etwa 99,5 Gew.-%, insbesondere 30 bis 80 Gew.-% und vorteilhafterweise 40 bis 70 Gew.-%, so daß die fertigen Granulate insgesamt vorzugsweise 10 bis 100 Gew.-%, insbesondere 30 bis 80 Gew.-% und vorteilhafterweise 40 bis 70 Gew.-% an Tensiden, insbesondere an Aniontensiden enthalten.

Die Flüssigkomponente bzw. die Flüssigkomponenten können noch weitere Inhaltsstoffe von Wasch- und Reinigungsmitteln enthalten. So ist es beispielsweise bevorzugt, daß eine Flüssigkomponente Silikate, beispielsweise kristalline Schichtsilikate der allgemeinen Formel $\text{NaMSi}_x\text{O}_{2x+1} \cdot y\text{H}_2\text{O}$, wobei M Natrium oder Wasserstoff bedeutet, x eine Zahl von 1,9 bis 4 und y eine Zahl von 0 bis 20 ist, oder amorphe Alkalisilikate mit einem molaren Verhältnis $\text{M}_2\text{O}:\text{SiO}_2$ von 1:1 bis 1:4, vorzugsweise von 1:2 bis 1:3,3, oder Alumosilikate in Waschmittelqualität enthält. Insbesondere ist dabei der Einsatz von wäßrigen Zeolith-Suspensionen, beispielsweise einer wäßrigen Suspension aus Zeolith NaA sowie aus Mischungen aus NaA und NaX, bevorzugt. Die Suspension kann dabei geringe Zusätze an nichtionischen Tensiden

...

- 8 -

als Stabilisatoren enthalten, beispielsweise 1 bis 3 Gew.-%, bezogen auf Zeolith, an ethoxylierten C₁₂-C₁₈-Fettalkoholen mit 2 bis 5 Ethylenoxidgruppen.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wird eine nicht-tensidische Flüssigkomponente in das Verfahren eingebracht, welche Bestandteile organischer und/oder anorganischer Natur enthält und vorzugsweise unter Normaldruck unterhalb 250 °C, vorteilhafterweise unterhalb 200 °C und insbesondere zwischen 60 und 180 °C siedet. Als gegebenenfalls vorhandener organischer Bestandteil der nicht-tensidischen Flüssigkomponente werden vorzugsweise mono- und/oder polyfunktionelle Alkohole, beispielsweise Methanol, Ethanol, Propanol, Isopropanol, Butanol, sekundär- und tertiär-Butanol, Pentanol, Ethylenglykol, 1,2-Propandiol, Glycerin und Mischungen aus diesen eingesetzt. Insbesondere ist es dabei bevorzugt, als anorganischen Bestandteil Wasser, vorzugsweise zusammen mit Ethanol, 1,2-Propandiol oder Glycerin einzusetzen.

Zusätzlich zu dem pulverförmigen Neutralisationsmittel können weitere Feststoffe, die vorzugsweise übliche Inhaltsstoffe von Wasch- und Reinigungsmitteln sind, in das Verfahren eingebracht werden. Dabei sind insbesondere die bereits oben erwähnten kristallinen Schichtsilikate, Schichtsilikate wie Smectit oder Bentonit, amorphe Silikate und vor allem Zeolith, insbesondere Zeolith NaA, zu nennen. Der Zeolith kann dabei auch als sprühgetrocknetes Pulver zum Einsatz kommen. Geeignete Zeolithe weisen eine mittlere Teilchengröße von weniger als 10 µm (Volumenverteilung; Meßmethode: Coulter Counter) auf und enthalten vorzugsweise 20 bis 22 Gew.-% an gebundenem Wasser. Der Gehalt der fertigen Granulate an Zeolith und/oder Schichtsilikaten und/oder amorphen Silikaten beträgt vorzugsweise 15 bis 70 Gew.-% und insbesondere 20 bis 60 Gew.-%, jeweils berechnet als wasserhaltige Substanz.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung werden in das Verfahren Bleichmittel, Chlorbleichmittel, vorzugsweise jedoch Peroxybleichmittel, eingebracht. Unter den als Bleichmittel dienenden, in Wasser H₂O₂ liefernden Verbindungen haben das Natriumperborat-tetrahydrat und das Natriumperborat-monohydrat besondere Bedeutung. Weitere brauchbare Bleich-

...

- 9 -

mittel sind beispielsweise Peroxycarbonat, Peroxypyrophosphate, Citratperhydrate, Peroxophthalate, Diperazelaensäure oder Diperdodecandisäure. Insbesondere ist es jedoch bevorzugt, in einer der Flüssigkomponenten Wasserstoffperoxid als Bleichmittel einzusetzen. Der Gehalt der fertigen Granulate an Peroxybleichmitteln, insbesondere an Wasserstoffperoxid, beträgt vorzugsweise 0,5 bis 10 Gew.-% und insbesondere 1 bis 5 Gew.-%.

Falls erwünscht, können auch Bleichaktivatoren in die Granulate eingearbeitet werden. Beispiele hierfür sind mit H_2O_2 organische Persäuren bildende N-Acyl- bzw. O-Acyl-Verbindungen, vorzugsweise N,N'-tetraacylierte Diamine, ferner Carbonsäureanhydride und Ester von Polyolen wie Glucosepentaacetat. Der Gehalt der bleichmittelhaltigen Granulate an Bleichaktivatoren liegt in dem üblichen Bereich, vorzugsweise zwischen 1 und 8 Gew.-% und insbesondere zwischen 2 und 5 Gew.-%. Besonders bevorzugte Bleichaktivatoren sind N,N,N',N'-Tetraacetylethylendiamin und 1,5-Diacetyl-2,4-dioxo-hexahydro-1,3,5-triazin.

Als weitere flüssige, pastöse oder feste Bestandteile können Zusatzstoffe, beispielsweise neutrale Salze, insbesondere Alkalisulfate, Salze von Polycarbonsäuren, insbesondere Salze der Citronensäure, Adipinsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Weinsäure oder Mischungen aus diesen, Farbstoffe, Schauminhibitoren und/oder die Löslichkeit verbessernde Bestandteile in das Verfahren eingebracht werden.

Als Schauminhibitoren eignen sich beispielsweise Seifen natürlicher und synthetischer Herkunft, die einen hohen Anteil an C_{18} - C_{24} -Fettsäuren aufweisen. Geeignete nichttensidartige Schauminhibitoren sind Organopolysiloxane und deren Gemische mit mikrofeiner, gegebenenfalls silanierter Kieselsäure, Paraffine, Wachse, Mikrokristallinwachse und deren Gemische mit silanierter Kieselsäure bzw. Bistearylethylendiamid. Mit Vorteil werden auch Gemische verschiedener Schauminhibitoren verwendet, z.B. solche aus Silikonen und Paraffinen oder Wachsen. Vorzugsweise sind die Schauminhibitoren an eine granulare, in Wasser lösliche bzw. dispergierbare Trägersubstanz gebunden. Der Gehalt der Tensid-Zubereitungsform an Schauminhibitoren beträgt vorzugsweise 0,01 bis 0,5 Gew.-%.

...

- 10 -

Zu den Bestandteilen, welche die Löslichkeit verbessern, gehören flüssige, pastöse und feste Verbindungen. Vorzugsweise werden als die Löslichkeit verbessernde Bestandteile Polyethylenglykole mit einer relativen Molekülmasse zwischen 200 und 20 000 und hochethoxylierte Fettalkohole mit 14 bis 80 Ethylenoxidgruppen pro Mol Alkohol, insbesondere C₁₂-C₁₈-Fettalkohole mit 20 bis 60 Ethylenoxidgruppen, beispielsweise Talgfettalkohol mit 30 EO oder 40 EO eingesetzt. Dabei ist der Einsatz von Polyethylenglykolen mit einer relativen Molekülmasse zwischen 200 und 600 besonders bevorzugt. Diese Polyethylenglykole werden vorteilhafterweise als Bestandteil einer der zusätzlichen Flüssigkomponenten eingesetzt. Es können jedoch auch feste Polyethylenglykole mit einer relativen Molekülmasse größer oder gleich 2000, insbesondere zwischen 4000 und 20000, eingesetzt werden. Der Gehalt der fertigen Granulate an diesen die Löslichkeit der fertigen Granulate verbessernden Bestandteilen beträgt vorzugsweise 0,5 bis 15 Gew.-% und insbesondere 1 bis 10 Gew.-%, beispielsweise zwischen 2 und 7 Gew.-%.

Die Aniontenside in ihrer Säureform werden gleichzeitig neutralisiert, granuliert und die entstehenden Granulate getrocknet. Dabei wird unter "Trocknung" das teilweise oder vollständige Entfernen der nicht-tensidischen Flüssigkomponenten verstanden. Das erfindungsgemäße Verfahren besitzt dabei den Vorteil, daß die bei der Neutralisation entstehende Wärme gleichzeitig zur Trocknung der entstehenden Granulate ausgenutzt werden kann. Falls gewünscht, können Restwerte an freiem, das heißt nicht-gebundenem Wasser und/oder mono- und/oder polyfunktionellen Alkoholen vorhanden sein, solange die fertigen Granulate rieselfähig und nicht klebend sind. Vorzugsweise wird jedoch ein Gehalt an freiem Wasser von 10 Gew.-% und insbesondere von 0,1 bis 2 Gew.-%, jeweils bezogen auf die fertigen Granulate, nicht überschritten.

Die Herstellung der Granulate kann erfindungsgemäß in allen Vorrichtungen erfolgen, in denen eine Neutralisierung unter gleichzeitiger Granulierung sowie unter gleichzeitiger Trocknung durchgeführt werden kann. Beispiele hierfür sind beheizbare Mischer und Granulatoren, insbesondere Granulatoren vom Typ Turbo dryer (R) (Vorrichtung der Firma Vomm, Italien). In einer bevorzugten Ausführungsform sieht die Erfindung dabei vor, daß die Kombination dieser Verfahrensschritte in einer batchweise oder kontinuier-

...

- 11 -

lich laufenden Wirbelschicht durchgeführt wird. Es ist insbesondere bevorzugt, das Verfahren kontinuierlich in der Wirbelschicht durchzuführen. Dabei können die flüssigen Aniontenside in ihrer Säureform bzw. die verschiedenen Flüssigkomponenten gleichzeitig oder nacheinander über eine, beispielsweise über eine Düse mit mehreren Öffnungen, oder über mehrere Düsen in die Wirbelschicht eingebracht werden. Die Düse bzw. die Düsen und die Sprühhichtung der zu versprühenden Produkte können beliebig angeordnet sein. Die festen Träger, welche das Neutralisationsmittel und gegebenenfalls weitere Feststoffe darstellen, können über eine oder mehrere Leitungen gleichzeitig (kontinuierliches Verfahren) oder nacheinander (batch-Verfahren), vorzugsweise pneumatisch über Blasleitungen, eingestäubt werden, wobei das Neutralisationsmittel im batch-Verfahren als erster Feststoff eingestäubt wird.

Bevorzugt eingesetzte Wirbelschicht-Apparate besitzen Bodenplatten mit Abmessungen von mindestens 0,4 m. Insbesondere sind Wirbelschicht-Apparate bevorzugt, die eine Bodenplatte mit einem Durchmesser zwischen 0,4 und 5 m, beispielsweise 1,2 m oder 2,5 m, besitzen. Es sind jedoch auch Wirbelschicht-Apparate geeignet, die eine Bodenplatte mit einem größeren Durchmesser als 5 m aufweisen. Als Bodenplatte wird vorzugsweise eine Lochbodenplatte oder eine Conidurplatte (Handelsprodukt der Firma Hein & Lehmann, Bundesrepublik Deutschland) eingesetzt. Vorzugsweise wird das erfindungsgemäße Verfahren bei Wirbelluftgeschwindigkeiten zwischen 1 und 8 m/s und insbesondere zwischen 1,5 und 5,5 m/s, beispielsweise bis 3,5 m/s durchgeführt. Der Austrag der Granulate aus der Wirbelschicht erfolgt vorteilhafterweise über eine Größenklassierung der Granulate. Diese Klassierung kann beispielsweise mittels einer Siebvorrichtung oder durch einen entgegengeführten Luftstrom (Sichterluft) erfolgen, der so reguliert wird, daß erst Teilchen ab einer bestimmten Teilchengröße aus der Wirbelschicht entfernt und kleinere Teilchen in der Wirbelschicht zurückgehalten werden. In einer bevorzugten Ausführungsform setzt sich die einströmende Luft aus der beheizten oder unbeheizten Sichterluft und der beheizten Bodenluft zusammen. Die Bodenlufttemperatur liegt dabei vorzugsweise zwischen 80 und 400 °C, insbesondere zwischen 90 und 350 °C. Besonders vorteilhaft sind dabei Temperaturen zwischen 200 und 300 °C. Die Wirbelluft kühlt sich im allgemeinen durch Wärmeverluste und gegebenenfalls durch die Verdampfungs-

...

- 12 -

wärme der Bestandteile der nicht-tensidischen Flüssigkomponente ab. Dieser Wärmeverlust kann jedoch zumindest teilweise - wie oben angegeben - durch die Neutralisationswärme ausgeglichen werden. Dabei ist es sogar möglich, daß die Luftaustrittstemperatur die Temperatur der Wirbelluft ca. 5 cm oberhalb der Bodenplatte übersteigt. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform beträgt die Temperatur der Wirbelluft etwa 5 cm oberhalb der Bodenplatte 60 bis 120 °C, vorzugsweise 65 bis 100 °C und insbesondere 70 bis 90 °C. Die Luftaustrittstemperatur liegt vorzugsweise zwischen 60 und 120 °C, insbesondere unterhalb 100 °C und mit besonderem Vorteil zwischen 70 und 90 °C. Bei dem bevorzugt durchgeführten Verfahren in der Wirbelschicht ist es notwendig, daß zu Beginn des Verfahrens eine Startmasse vorhanden ist, die als anfänglicher Träger für die eingesprühten Aniontenside in ihrer Säureform dient. Als Startmasse eignen sich vor allem Inhaltsstoffe von Wasch- und Reinigungsmitteln, insbesondere solche, die auch als Feststoffe in dem erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzt werden können und die eine Korngrößenverteilung aufweisen, welche in etwa der Korngrößenverteilung der fertigen Granulate entspricht. Insbesondere ist es jedoch bevorzugt, als Startmasse Tensidgranulate einzusetzen, die bereits bei einem vorangegangenen Verfahrensablauf erhalten wurden.

In der Wirbelschicht verdampfen die Bestandteile der nicht-tensidischen Flüssigkomponente teilweise oder vollständig. Es entstehen angetrocknete bis getrocknete Keime, die mit weiteren Mengen eingebrachter Aniontenside in ihrer Säureform und gegebenenfalls zusätzlich eingebrachten Aniontensid-Pasten umhüllt, gegebenenfalls mit Neutralisationsmittel neutralisiert, granuliert und wiederum gleichzeitig getrocknet werden.

Eine besonders wichtige Ausführungsform sieht dabei vor, daß die Aniontenside in ihrer Säureform unter Zumischung eines anorganischen und gegebenenfalls eines organischen Feststoffes, von denen mindestens einer neutralisierende Eigenschaften aufweist, granuliert und die entstehenden Granulate - falls erforderlich - gleichzeitig getrocknet werden. Geeignete organische Feststoffe sind beispielsweise Tenside bzw. Tensid-Gemische, die durch Granulierung, durch Sprühtrocknung oder nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellt wurden und zur Erhöhung der Tensidkonzentration im fertigen Granulat nach einer Vermahlung recycliert werden.

...

- 13 -

Insbesondere ist der Einsatz von sprühgetrockneten und/oder nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhaltenen Tensidgranulaten bevorzugt. Mit Vorteil können als Feststoffe auch hochethoxylierte Fettalkohole mit beispielsweise 20 bis 80 EO, vorzugsweise 20 bis 60 EO und insbesondere Talgfettalkohol mit 30 oder 40 EO, eingesetzt werden.

Vorzugsweise werden die Feststoffe als feinteilige Materialien eingesetzt, die entweder bereits in diesem Zustand direkt herstellbar, käuflich erwerblich oder durch übliche Zerkleinerungsmethoden, beispielsweise durch das Mahlen mit üblichen Mühlen, in diesen feinteiligen Zustand überführt werden. Bevorzugte Feststoffe besitzen beispielsweise nicht mehr als 5 Gew-% an Teilchen mit einem Durchmesser oberhalb 2 mm und vorzugsweise nicht mehr als 5 Gew.-% an Teilchen mit einem Durchmesser oberhalb 1,6 mm. Insbesondere sind Feststoffe bevorzugt, die zu mindestens 90 Gew.-% aus Teilchen mit einem Durchmesser unterhalb von 1,0 mm, insbesondere unterhalb von 0,6 mm. Besonders bevorzugt sind Feststoffe, die zu mindestens 40 % aus Teilchen mit einem Durchmesser unterhalb 0,1 mm bestehen. Beispiele hierfür sind Alkalicarbonate mit mehr als 90 Gew.-% an Teilchen mit einem Durchmesser kleiner oder gleich 0,5 mm und Zeolith NaA-Pulver in Waschmittelqualität, welcher zu mindestens 90 Gew.-% Teilchen mit einem Durchmesser unterhalb 0,03 mm enthält.

In einer weiteren Ausführungsform werden die Tensidgranulate beansprucht, die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren herstellbar sind. Bevorzugte Tensidgranulate weisen einen Gehalt von 10 bis 100 Gew.-%, insbesondere von 30 bis 80 Gew.-% und mit besonderem Vorteil zwischen 40 und 70 Gew.-%, jeweils bezogen auf das fertige Granulat, an Tensiden auf. Reine Tensidgranulate werden erhalten, wenn als Neutralisationsmittel Natriumcarbonat in stöchiometrischen Mengen eingesetzt wurde, die Neutralisation 100%ig abgelaufen ist, die nicht-tensidische Flüssigkomponente der gegebenenfalls eingesetzten Aniontensid-Paste vollständig verdampft und das Granulat somit vollständig getrocknet wird und der gegebenenfalls zugesetzte Feststoff aus einem reinen Tensidmaterial besteht. In diesem Fall werden vorzugsweise Tensidgranulate, die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellt wurden und nun als Feststoff in dem erfindungsgemäßen Verfahren dienen, gegebenenfalls auf die gewünschte Korngrößenverteilung zerkleinert

...

- 14 -

und recycclisiert. Der Gehalt der Granulate an Tensiden ist dabei auf jeden der gewünschten Werte einstellbar. Bevorzugte Granulate enthalten außer den Tensiden 20 bis 70 Gew.-%, insbesondere 40 bis 60 Gew.-% Natrium- und/oder Kaliumcarbonat.

In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung werden granulare Wasch- und Reinigungsmittel beansprucht, die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren herstellbar sind. Bevorzugte granulare Wasch- und Reinigungsmittel enthalten 30 bis 80 Gew.-% Tenside, 20 bis 60 Gew.-% Zeolith und/oder kristalline Schichtsilikate, Smectit, Bentonit oder Mischungen aus Zeolith, kristallinen Schichtsilikaten und/oder Smectit und/oder Bentonit und/oder amorphen Silikaten, und 0,5 bis 10 Gew.-% Peroxybleichmittel sowie gegebenenfalls weitere Inhaltsstoffe von Wasch- und Reinigungsmitteln. Insbesondere sind granulare Wasch- und Reinigungsmittel bevorzugt, die zusätzlich 0,5 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 1 bis 8 Gew.-% Natrium- und/oder Kaliumcarbonat enthalten.

Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhaltenen Tensidgranulate oder granularen Wasch- und Reinigungsmittel weisen im allgemeinen ein Schüttgewicht von 350 bis 1000 g/l, vorzugsweise zwischen 450 und 850 g/l und insbesondere zwischen 500 und 800 g/l auf und sind staubfrei, d.h. sie enthalten insbesondere keine Teilchen mit einer Teilchengröße unterhalb 50 µm. Ansonsten entspricht die Korngrößenverteilung der Granulate der üblichen Korngrößenverteilung eines schweren Wasch- und Reinigungsmittels des Standes der Technik. Insbesondere besitzen die Granulate eine Korngrößenverteilung, bei der maximal 5 Gew.-%, mit besonderem Vorteil maximal 3 Gew.-% der Teilchen einen Durchmesser unterhalb 0,1 mm, insbesondere unterhalb 0,2 mm aufweisen. Die Korngrößenverteilung ist dabei durch die Düsenpositionierung in der Wirbelschichtanlage beeinflussbar. Die Granulate zeichnen sich durch ihre Hellfarbigkeit und durch ihre Rieselfähigkeit aus. Dabei ist eine weitere Maßnahme zur Verhinderung des Verklebens der erfindungsgemäß hergestellten Granulate nicht erforderlich. Falls gewünscht, kann jedoch ein Verfahrensschritt nachgeschaltet werden, wobei die Granulate zwecks weiterer Erhöhung des Schüttgewichts in bekannter Weise mit feinteiligen Materialien, beispielsweise mit Zeolith NaA, Soda, Kieselsäuren oder Calciumstearat abgepudert werden. Diese Abpuderung kann

...

- 15 -

beispielsweise während eines Verrundungsschrittes durchgeführt werden. Bevorzugte Granulate besitzen jedoch schon eine derart regelmäßige, insbesondere angenähert kugelförmige Struktur, daß ein Verrundungsschritt in der Regel nicht notwendig und daher auch nicht bevorzugt ist.

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform der Erfindung weisen die Granulate ein verbessertes Löseverhalten auf. Dies ist darauf zurückzuführen, daß bei der Verwendung von Alkalicarbonat als Neutralisationsmittel bei der Neutralisationsreaktion Kohlendioxid entsteht, das während des Granulier- und Trocknungsvorgangs entweicht, wodurch unter Umständen Granulate mit ausgeprägter Porenstruktur erhalten werden können.

...

- 16 -
Beispiel

In den Beispielen 1 und 2 wurden Alkylbenzolsulfonsäure (Marlon(R) AS3, Handelsprodukt der Fa. Hüls AG, Bundesrepublik Deutschland) und eine Talgalkoholsulfat-Paste, enthaltend 54 Gew.-% Talgalkoholsulfat und 41 Gew.-% Wasser (Sulfofon(R) T55, Handelsprodukt des Anmelders) über eine 3-Stoff-Düse in eine Anlage zur Granuliertrocknung (AGT; Fa. Glatt, Bundesrepublik Deutschland) eingebracht. Gleichzeitig wurde über eine Blasleitung Natriumcarbonat (Schüttgewicht ca. 550 g/l; Handelsprodukt der Fa. Matthes & Weber, Bundesrepublik Deutschland) in die Wirbelschicht eingetragen. Als Startmasse wurde jeweils ein Tensidgranulat eingesetzt, das bei einem vorangegangenen Ansatz (unter denselben Verfahrensbedingungen) hergestellt worden war und in etwa dieselbe Zusammensetzung besaß wie die fertigen Granulate der Beispiele 1 und 2. Die Verfahrensbedingungen können der Tabelle 1 entnommen werden. Durch gleichzeitige Trockenneutralisation, Granulierung und Trocknung entstanden staubfreie, nicht klebende Granulate mit hohen Tensidanteilen (siehe Tabelle 2).

Tabelle 1: Verfahrensparameter

	Beispiele	
	1	2
Wirbelschicht		
- Durchmesser in mm	1200	1200
- Fläche in m ²	1,13	1,13
Wirbelluftgeschwindigkeit in m/s (unter Betriebsbedingungen)	2,34	2,31
Temperaturen in °C		
- Bodenluft	163	164
- Siebterluft	20	20
- Wirbelluft ca. 5 cm oberhalb der Bodenplatte	80	78
- Luftaustritt	90	80
Luftstrom in m ³ /h (unter Betriebsbedingungen)	9500	9400
Durchsatz Aniontensidsäure (ABS-Säure) in kg/h	46	8,5
Durchsatz Aniontensidpaste (TAS) in kg/h	400	400
Natriumcarbonat in kg/h	408	263
Startmasse in kg	120	120

...

- 17 -

Tabelle 2: Kenndaten der Produkte

		Beispiele	
		1	2
Alkylbenzolsulfonat	in Gew.-%	6,5	1,6
Talgalkoholsulfat	in Gew.-%	31,0	42,2
Natriumcarbonat	in Gew.-%	58,1	51,0
Wasser (nach Fischer)	in Gew.-%	0,8	1,2
unsulfurierte Anteile, anorganische Salze in Gew.-%		3,6	4,0
Schüttgewicht	in g/l	550	510
Siebanalyse	in Gew.-%		
> 2,5 mm		20,0	6,0
1,6 mm		22,0	20,0
1,0 mm		46,0	64,0
0,6 mm		12,0	10,0
0,4 mm		0,0	0,0
0,2 mm		0,0	0,0
0,1 mm		0,0	0,0

In einem Wiederholungsversuch des Beispiels 1 wurde durch eine andere Positionierung der Düse für die Flüssigkomponenten der Gehalt der Granulate mit einer Korngröße oberhalb 2,5 mm auf einen Wert unter 5 Gew.-% gesenkt.

...

- 18 -

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung wasch- und reinigungsaktiver Aniontensidgranulate durch Neutralisation von Aniontensiden in ihrer Säureform, dadurch gekennzeichnet, daß die Aniontenside in ihrer Säureform mit einem pulverförmigen Neutralisationsmittel neutralisiert, dabei gleichzeitig granuliert und die entstehenden Granulate gewünschtenfalls gleichzeitig getrocknet werden.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß ein anionisches Tensid in seiner Säureform oder ein Tensidgemisch aus der Gruppe der anionischen Tenside in ihrer Säureform, vorzugsweise C₈-C₂₂-Alkylsulfonsäuren, insbesondere Fettalkylsulfonsäuren, C₉-C₁₃-Alkylbenzolsulfonsäuren und Sulfofettsäuremethylester in ihrer Säureform, in Kombination mit anionischen, nichtionischen, amphoteren und/oder kationischen Tensiden, insbesondere anionischen Tensiden und/oder flüssigen ethoxylierten Fettalkoholen mit 2 bis 8 Ethylenoxidgruppen pro Mol Alkohol, eingesetzt wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß als pulverförmiges Neutralisationsmittel pulverisiertes Alkalihydroxid oder Alkalicarbonat eingesetzt wird, wobei der Einsatz der Natriumsalze und Kaliumsalze, insbesondere Natriumcarbonat und Kaliumcarbonat, bevorzugt ist und das Neutralisationsmittel mindestens in stöchiometrischen Mengen, beispielsweise in Molverhältnissen Neutralisationsmittel zu Aniontensid in Säureform von 0,5:1 bis 120:1, vorzugsweise von mindestens 10:1 und insbesondere von 20:1 bis 110:1, in Gegenwart weiterer Feststoffe vorzugsweise von 0,5:1 bis 10:1 und insbesondere von 1:1 bis 5:1, eingesetzt wird.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß eine Flüssigkomponente, die unter Normaldruck bei Temperaturen zwischen 20 und 70 °C in flüssiger bis pastöser Form vorliegt, gleichzeitig mit und zusätzlich zu der flüssigen Phase der Aniontenside in ihrer Säureform eingetragen wird.

...

- 19 -

5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß diese Flüssigkomponente anionische und/oder nichtionische Tenside, vorzugsweise anionische Tenside, die als wasserhaltige Paste vorliegen, enthält.
6. Verfahren nach Anspruch 4 oder 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Flüssigkomponente eine wäßrige Zeolith-Suspension enthält.
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß als weitere pulverförmige Träger Feststoffe, die vorzugsweise übliche Inhaltsstoffe von Wasch- und Reinigungsmitteln sind, insbesondere Alkalisulfate, kristalline und amorphe Alkalisilikate und Schichtsilikate sowie Zeolith und Salze von Polycarbonsäuren, in das Verfahren eingebracht werden.
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß eine nicht-tensidische Flüssigkomponente, die Bestandteile organischer und/oder anorganischer Natur enthält und vorzugsweise unter Normaldruck unterhalb 250 °C, vorteilhafterweise unterhalb 200 °C und insbesondere zwischen 60 und 180 °C siedet, in das Verfahren eingebracht wird.
9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß ein Bleichmittel, vorzugsweise ein Peroxybleichmittel, beispielsweise Perborat oder Percarbonat und insbesondere Wasserstoffperoxid, sowie gegebenenfalls ein Bleichaktivator in das Verfahren eingebracht wird .
10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß flüssige, pastöse oder feste Bestandteile, welche die Löslichkeit verbessern, in das Verfahren eingebracht werden.
11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß die Neutralisationswärme zur Trocknung ausgenutzt wird.
12. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß die Neutralisierung und gleichzeitige Granulierung sowie die

...

- 20 -

gegebenenfalls gleichzeitig stattfindende Trocknung in einer Wirbelschicht batchweise oder kontinuierlich, vorzugsweise kontinuierlich, durchgeführt wird.

13. Verfahren nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß die Anionenseite in ihrer Säureform und die weiteren Flüssigkomponenten gleichzeitig oder nacheinander über eine oder mehrere Düsen in die Wirbelschicht eingebracht wird bzw. werden, während die festen Träger, welche das Neutralisationsmittel und gegebenenfalls weitere Feststoffe darstellen, über eine oder mehrere Leitungen gleichzeitig oder nacheinander vorzugsweise pneumatisch eingestäubt werden, wobei das Neutralisationsmittel im batch-Verfahren als erster Feststoff eingestäubt wird.
14. Verfahren nach Anspruch 12 oder 13, dadurch gekennzeichnet, daß die Wirbelluftgeschwindigkeit zwischen 1 und 8 m/s, vorzugsweise zwischen 1,5 und 5,5 m/s, die Bodenlufttemperatur zwischen 80 und 400 °C, vorzugsweise zwischen 90 und 350 °C, insbesondere zwischen 200 und 300 °C die Temperatur der Wirbelluft etwa 5 cm oberhalb der Bodenplatte zwischen 60 und 120 °C, vorzugsweise zwischen 65 und 100 °C und insbesondere zwischen 70 und 90 °C, und die Luftaustrittstemperatur zwischen 60 und 120 °C, vorzugsweise unterhalb 100 °C und insbesondere zwischen 70 und 90 °C liegt.
15. Verfahren nach einem der Ansprüche 12 bis 14, dadurch gekennzeichnet, daß der Austrag der Granulate aus der Wirbelschicht über eine Größenklassierung erfolgt.
16. Tensidgranulat, hergestellt nach einem der Ansprüche 1 bis 15, dadurch gekennzeichnet, daß es 10 bis 100 Gew.-%, vorzugsweise 30 bis 80 Gew.-% und insbesondere 40 bis 70 Gew.-%, jeweils bezogen auf das fertige Granulat, an Tensiden, insbesondere an Aniontensiden enthält.
17. Tensidgranulat nach Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, daß es 20 bis 70 Gew.-%, vorzugsweise 40 bis 60 Gew.-% Natrium- und/oder Kaliumcarbonat enthält.

...

- 21 -

18. Tensidgranulat nach Anspruch 16 oder 17, dadurch gekennzeichnet, daß es ein Schüttgewicht von 350 bis 1000 g/l, vorzugsweise zwischen 450 und 850 g/l und insbesondere zwischen 500 und 800 g/l aufweist.
19. Tensidgranulat nach einem der Ansprüche 16 bis 18, dadurch gekennzeichnet, daß es keine Teilchen mit einer Teilchengröße unterhalb 50 µm enthält.
20. Granulares Wasch- und Reinigungsmittel, hergestellt nach einem der Ansprüche 1 bis 15, dadurch gekennzeichnet, daß es 30 bis 80 Gew.-% Tenside, 20 bis 60 Gew.-% Zeolith und/oder kristalline Schichtsilikate, Smectit, Bentonit oder Mischungen aus Zeolith, kristallinen Schichtsilikaten und/oder Smectit und/oder Bentonit und/oder amorphen Silikaten und 0,5 bis 10 Gew.-% Peroxybleichmittel sowie gegebenenfalls weitere Inhaltsstoffe von Wasch- und Reinigungsmitteln enthält.
21. Granulares Wasch- und Reinigungsmittel nach Anspruch 20, dadurch gekennzeichnet, daß es 0,5 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 1 bis 8 Gew.-% Natrium- und/oder Kaliumcarbonat enthält.
22. Granulares Wasch- und Reinigungsmittel nach Anspruch 20 oder 21, dadurch gekennzeichnet, daß es ein Schüttgewicht von 350 bis 1000 g/l, vorzugsweise zwischen 450 und 850 g/l und insbesondere zwischen 500 und 800 g/l aufweist.
23. Granulares Wasch- und Reinigungsmittel nach einem der Ansprüche 20 bis 22, dadurch gekennzeichnet, daß es keine Teilchen mit einer Teilchengröße unterhalb 50 µm enthält.

...

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 93/02567

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 5 C11D11/04 C11D17/06

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 5 C11D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP,A,0 353 976 (PATERSON ZOCHONIS LTD.) 7 February 1990 cited in the application see page 3, line 2 - line 41; claims; examples ---	1-5, 7-10, 12, 16-19
X	GB,A,2 209 172 (UNILEVER) 4 May 1989 see the whole document ---	1-5, 12, 13, 16
A	EP,A,0 352 135 (UNILEVER) 24 January 1990 see claims; examples ---	1-23
A	FR,A,2 571 368 (KAO CORP.) 11 April 1986 see page 5, line 15 - page 6, line 24; claim 1; examples ---	1-10
	--- -/--	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

5 January 1994

Date of mailing of the international search report

18. 01. 94

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+ 31-70) 340-3016

Authorized officer

Grittern, A

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 93/02567

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	FR,A,2 124 284 (COLGATE-PALMOLIVE) 22 September 1972 see claims; examples ----	1-3, 16, 19
A	US,A,4 734 224 (J.H. BARRET ET AL.) 29 March 1988 see column 3, line 13 - column 4, line 32 -----	1-3

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Inter. Appl. Application No

PCT/EP 93/02567

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP-A-0353976	07-02-90	AU-B- 622925	30-04-92
		AU-A- 4049289	05-03-90
		EP-A- 0404865	02-01-91
		WO-A- 9001536	22-02-90
GB-A-2209172	04-05-89	NONE	
EP-A-0352135	24-01-90	AU-B- 611555	13-06-91
		AU-A- 3374989	02-11-89
		AU-B- 611556	13-06-91
		AU-A- 3375189	25-01-90
		AU-B- 612504	11-07-91
		AU-A- 3883889	25-01-90
		EP-A,B 0339996	02-11-89
		EP-A- 0351937	24-01-90
		GB-A- 2221695	14-02-90
		JP-A- 2049100	19-02-90
		JP-A- 2041399	09-02-90
		JP-A- 3033199	13-02-91
FR-A-2571368	11-04-86	JP-B- 4005666	03-02-92
		JP-A- 61087657	06-05-86
		DE-A- 3535184	10-04-86
FR-A-2124284	22-09-72	AU-A- 3800572	19-07-73
		BE-A- 778811	30-05-72
		CH-A- 569079	14-11-75
		DE-A- 2203552	10-08-72
		GB-A- 1369269	02-10-74
US-A-4734224	29-03-88	NONE	

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 5 C11D11/04 C11D17/06

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 5 C11D

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP,A,0 353 976 (PATERSON ZOCHONIS LTD.) 7. Februar 1990 in der Anmeldung erwähnt siehe Seite 3, Zeile 2 - Zeile 41; Ansprüche; Beispiele ---	1-5, 7-10, 12, 16-19
X	GB,A,2 209 172 (UNILEVER) 4. Mai 1989 siehe das ganze Dokument ---	1-5, 12, 13, 16
A	EP,A,0 352 135 (UNILEVER) 24. Januar 1990 siehe Ansprüche; Beispiele ---	1-23
A	FR,A,2 571 368 (KAO CORP.) 11. April 1986 siehe Seite 5, Zeile 15 - Seite 6, Zeile 24; Anspruch 1; Beispiele ---	1-10
	--- -/--	

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" Älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benützung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"Z" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

5. Januar 1994

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

18. 01. 94

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+ 31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Beidensteter

Grittern, A

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP 93/02567

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	FR,A,2 124 284 (COLGATE-PALMOLIVE) 22. September 1972 siehe Ansprüche; Beispiele ---	1-3, 16, 19
A	US,A,4 734 224 (J.H. BARRET ET AL.) 29. März 1988 siehe Spalte 3, Zeile 13 - Spalte 4, Zeile 32 -----	1-3

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 93/02567

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP-A-0353976	07-02-90	AU-B- 622925	30-04-92
		AU-A- 4049289	05-03-90
		EP-A- 0404865	02-01-91
		WO-A- 9001536	22-02-90

GB-A-2209172	04-05-89	KEINE	

EP-A-0352135	24-01-90	AU-B- 611555	13-06-91
		AU-A- 3374989	02-11-89
		AU-B- 611556	13-06-91
		AU-A- 3375189	25-01-90
		AU-B- 612504	11-07-91
		AU-A- 3883889	25-01-90
		EP-A, B 0339996	02-11-89
		EP-A- 0351937	24-01-90
		GB-A- 2221695	14-02-90
		JP-A- 2049100	19-02-90
		JP-A- 2041399	09-02-90
		JP-A- 3033199	13-02-91

FR-A-2571368	11-04-86	JP-B- 4005666	03-02-92
		JP-A- 61087657	06-05-86
		DE-A- 3535184	10-04-86

FR-A-2124284	22-09-72	AU-A- 3800572	19-07-73
		BE-A- 778811	30-05-72
		CH-A- 569079	14-11-75
		DE-A- 2203552	10-08-72
		GB-A- 1369269	02-10-74

US-A-4734224	29-03-88	KEINE	
